

10/070235 #3  
8-7-02  
PCT/JPCO/0570

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

28.09.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 8月30日

REC'D 17 NOV 2000

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第243191号

出 願 人  
Applicant(s):

株式会社コスモ総合研究所  
コスモ石油株式会社

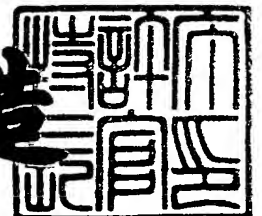
JP 00/05707  
EJU

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3089848

【書類名】 特許願

【整理番号】 PC11010

【提出日】 平成11年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C10G 65/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 株式会社コスモ総合  
研究所 研究開発センター内

【氏名】 藤川 貴志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 株式会社コスモ総合  
研究所 研究開発センター内

【氏名】 水口 博史

【特許出願人】

【識別番号】 000130189

【氏名又は名称】 株式会社コスモ総合研究所

【代表者】 安永 敬明

【特許出願人】

【識別番号】 000105567

【氏名又は名称】 コスモ石油株式会社

【代表者】 岡部 敬一郎

【代理人】

【識別番号】 100095485

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保田 千賀志

【選任した代理人】

【識別番号】 100094488

【弁理士】

【氏名又は名称】 平石 利子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040512

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9900859

【包括委任状番号】 9900860

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軽油の水素化処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 沸点範囲が  $160 \sim 400^{\circ}\text{C}$  の直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を、

水素分圧  $3 \sim 7 \text{ MPa}$ 、温度  $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、液空間速度  $0.5 \sim 5.0 \text{ hr}^{-1}$ 、水素／オイル比  $100 \sim 1000 \text{ L/L}$  の条件で、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、 $10 \sim 25$  質量％の周期律表第 6 a 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属、及び  $0.1 \sim 5$  質量％の周期律表第 8 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有させた触媒を使用した第一脱硫工程に付し、該工程後の油中の硫黄化合物を  $0.2$  質量％以下とし、

次いで、水素分圧  $3 \sim 8 \text{ MPa}$ 、温度  $150 \sim 370^{\circ}\text{C}$ 、液空間速度  $0.3 \sim 5.0 \text{ hr}^{-1}$  の条件で、アルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、 $0.1 \sim 10$  質量％の白金、 $0.1 \sim 20$  質量％のパラジウム、及び  $0.05 \sim 1.2$  質量％のハロゲン含有させた触媒を使用した第二脱硫工程に付す

ことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

【請求項 2】 第一脱硫工程の後に脱ガス工程に付すことを特徴とする請求項 1 記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項 3】 第二脱硫工程で使用する触媒の担体主成分であるアルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が  $20 \sim 40 \text{ \AA}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項 4】 第二脱硫工程で使用する触媒の白金とパラジウムの質量比が、 $[\text{パラジウム}] / [\text{白金} + \text{パラジウム}]$  の値で、 $0.5 \sim 0.8$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項 5】 第二脱硫工程で使用する触媒の担体に含まれるアルミナ以外の無機酸化物が、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアの少なくとも 1 つを  $1 \sim 60$  質量％含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項 6】 第二脱硫工程で使用する触媒のアンモニア-TPD法で測定した酸量が、 $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項 7】 第二脱硫工程で使用する触媒の水素還元処理後、COパルス法で測定した金属分散度が、 $40 \sim 100\%$ であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項 8】 第二脱硫工程で使用する触媒が、 $0.05 \sim 5 \text{ MPa}$ の空気分圧、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で、析出コーク除去反応を行って再生したものであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項 9】 第二脱硫工程で使用する触媒が、 $0.05 \sim 5 \text{ MPa}$ の空気分圧、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で、析出コーク除去反応を行った後、塩素化合物の存在下、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で、活性金属の高分散化を行って再生したものであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、軽油の水素化処理方法に関し、詳しくは直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を原料油として、硫黄分が $50 \text{ ppm}$ 以下の軽油を得る方法に関する。

【0002】

【技術背景】

近年、大気環境改善のために、軽油の品質規制値が世界的に厳しくなる傾向にあり、既に、北欧諸国の一部では、軽油の品質規制を硫黄分 $50 \text{ ppm}$ 以下、芳香族分 $5\%$ 以下とする強化が始まっており、このような規制強化は、今後、更に厳しくなるものと予想される。

我が国においても、近い将来、軽油について、硫黄分 $50 \text{ ppm}$ 以下への規制強化が見込まれている。

【0003】

軽油中の硫黄分は、排ガス対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）還元触媒、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ等の後処理装置の耐久性に悪影響を及ぼす懸念があるため、規制強化の第一対象とされている。

#### 【0004】

以上のような理由から、軽油については、更なる低硫黄化への要請があり、従来の深度脱硫技術、超深度脱硫技術のより一層の改善が求められている。

軽油の超深度脱硫では、4，6－ジメチルジベンゾチオフェン（4，6－DMDBT）のような難脱硫性硫黄化合物をいかに効率よく除去するかが課題となっている。

これらの物質が脱硫され難いのは、アルキル置換基の位置が硫黄原子の近傍にあるため、触媒の活性点と接触する際に立体障害を起こすためと考えられている。

従って、超深度脱硫領域で効率的に脱硫反応を行わせるには、脱硫活性点への立体障害を有するこれらの物質の脱硫反応を効率的に進行させるような触媒を設計すると共に、これらの触媒をいかに使用するか、言い換えれば、これらの触媒を使用した脱硫プロセスをどのように設計するかが重要な課題となる。

#### 【0005】

しかも、近年の我が国を含め世界的な経済情勢の中で、上記のような深度脱硫や超深度脱硫を、より低コストで行うことのできる触媒あるいはプロセスの設計も急務とされている。

この低コスト化技術の1つとして触媒の再生が挙げられ、繰り返し再生可能な触媒の開発と共に、再生した触媒が新規触媒と同等の性能を有するような再生技術の開発も重要な課題となる。

#### 【0006】

##### 【発明の目的】

本発明は、以上の諸点を考慮し、直留軽油を硫黄分50ppm以下まで超深度脱硫する水素化処理方法と、この方法に用いる触媒を再生触媒とすることのできる方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

## 【発明の概要】

上記目的を達成するために、本発明は、沸点範囲が $160\sim 400^{\circ}\text{C}$ の直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を、

水素分圧 $3\sim 7\text{MPa}$ 、温度 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、液空間速度 $0.5\sim 5.0\text{hr}^{-1}$ 、水素／オイル比 $100\sim 1000\text{L/L}$ （Lはリットルの意味）の条件で、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、 $10\sim 25$ 質量％の周期律表第6a族（以下、6a族）から選ばれる少なくとも1種の金属、及び $0.1\sim 5$ 質量％の周期律表第8族（以下、8族）から選ばれる少なくとも1種の金属を含有させた触媒を使用した第一脱硫工程（深度脱硫工程）に付し、該工程後の油中の硫黄化合物を $0.2$ 質量％以下とし、

次いで、水素分圧 $3\sim 8\text{MPa}$ 、温度 $150\sim 370^{\circ}\text{C}$ 、液空間速度 $0.3\sim 5.0\text{hr}^{-1}$ の条件で、アルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、 $0.1\sim 10$ 質量％の白金、 $0.1\sim 20$ 質量％のパラジウム、及び $0.05\sim 1.2$ 質量％のハロゲン含有させた触媒を使用した第二脱硫工程（超深度脱硫工程）に付すことを特徴とする軽油の水素化処理方法を要旨とする。

## 【0008】

また、〔1〕上記の第一脱硫工程後に脱ガス工程に付してもよい。

更に、第二脱硫工程で使用する触媒は、〔2〕担体主成分であるアルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が $20\sim 40\text{\AA}$ であること、〔3〕白金とパラジウムの質量比が〔パラジウム〕／〔白金＋パラジウム〕の値で $0.5\sim 0.8$ であること、〔4〕担体に含まれるアルミナ以外の無機酸化物がシリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアの少なくとも1つを $1\sim 60$ 質量％含むこと、〔5〕アンモニア-TPD法で測定した酸量が $0.4\sim 3\text{mmol/g}$ であること、〔6〕水素還元処理後にCOパルス法で測定した金属分散度が $40\sim 100\%$ であることが好ましい。

## 【0009】

また、上記の第二脱硫工程で使用する触媒は、

〔7〕 $0.05\sim 5\text{MPa}$ の空気分圧、 $200\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度で、析出コーク

除去反応を行って再生したものか、

〔8〕 0.05～5MPaの空気分圧、200～800℃の温度で、析出コーク除去反応を行った後、塩素化合物の存在下、200～800℃の温度で、活性金属の高分散化を行って再生したものであってもよい。

#### 【0010】

本発明の原料油は、直留軽油又は該軽油と他の炭化水素油とのブレンド油であって、沸点範囲が160～400℃のものである。

他の炭化水素油としては、接触分解軽油、熱分解軽油、水素化処理軽油、脱硫処理軽油等が挙げられる。

沸点が400℃より高い原料油では、4,6-DMDBT等の難脱硫性の硫黄化合物量が著しく増加し、第一、第二脱硫工程の温度を高くする必要が生じ、生成油の色相が悪化する。逆に、沸点が160℃未満の原料油では、生成油のセタン価が著しく低下する。

#### 【0011】

本発明の第一脱硫工程（深度脱硫工程）は、原料油の硫黄分の除去を主な目的とするもので、脱硫触媒により水素化脱硫処理する工程である。

第一工程の反応条件は、水素分圧3～7MPa、好ましくは4～7MPa、温度200～400℃、好ましくは250～350℃、液空間速度0.5～5.0 hr<sup>-1</sup>、好ましくは1.0～3.0 hr<sup>-1</sup>、水素／オイル比100～1000 L/L、好ましくは200～300 L/Lである。

#### 【0012】

水素分圧が3MPa未満であると、触媒の脱硫活性が低下すると共に生成油の色相が悪化し、7MPaを超えると、設備の耐圧を高める必要が生じる。

反応温度が200℃未満であると、触媒の脱硫活性が低下し、400℃を超えると、脱硫活性が飽和するばかりか、生成油の色相が悪化する。

液空間速度が5.0 hr<sup>-1</sup>を超えると、触媒と原料油の接触時間が短くなり過ぎ、脱硫反応が十分に行われず、生成油の残留硫黄分が多くなり、0.5 hr<sup>-1</sup>未満では、必要以上に接触時間が長くなり過ぎ、処理効率が低下する。

水素／オイル比が100 L/L未満であると、脱硫反応が十分に進まず、10



00L/Lを超えると、過剰の水素を消費し、処理コストが増大する。

【0013】

第一工程で使用する触媒の担体を構成する無機酸化物としては、種々のものが使用でき、例えば、シリカ、アルミナ、ボリア、マグネシア、チタニア、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカートリア、シリカーベリリア、シリカーチタニア、シリカーボリア、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア、アルミナーボリア、アルミナークロミア、チタニアージルコニア、シリカーアルミナートリア、シリカーアルミナージルコニア、シリカーアルミナーマグネシア、シリカーマグネシアージルコニア等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上の混合物が挙げられる。

これらの無機酸化物のうち、好ましくは、アルミナ、シリカーアルミナ、アルミナーチタニア、アルミナーボリア、アルミナージルコニアであり、特に好ましくは、 $\gamma$ -アルミナである。

【0014】

上記担体に担持させる一方の活性成分である6a族金属から選ばれる少なくとも1種は、例えば、モリブデン、タングステン等であり、その担持量は、触媒基準、酸化物換算で、10～25質量%である。

6a族金属が10質量%より少ないと、活性点として働く6a族金属の絶対量が少なくなり、脱硫活性が発現せず、25質量%より多いと、金属の凝集が起こり、活性点の数が減少し、やはり脱硫活性が低下する。

【0015】

他方の活性成分である8族金属から選ばれる少なくとも1種は、例えば、コバルト、ニッケル等であり、その担持量は、触媒基準、酸化物換算で、0.1～5質量%である。

8族金属が0.1質量%より少ないと、十分な脱硫活性が得られず、5質量%を超えると、脱硫活性が飽和する。

【0016】

なお、必要に応じて、上記の6a族金属及び8族金属に加えて、リン、ホウ素、亜鉛、ジルコニウム等を含ませることができる。

【 0 0 1 7 】

上記の脱硫触媒の平均細孔径は、小さすぎると、所期の脱硫活性が得られず、大きすぎると、細孔内への硫黄化合物の拡散性は良いものの、触媒の有効表面積が小さくなり、脱硫活性が低下するため、約 6 0 ～ 9 0 Å とすることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明では、以上の第一工程後の生成油中の硫黄化合物が 0. 2 質量%以下とすることが重要である。

該油中の硫黄化合物が 0. 2 質量%より多量であると、後述する第二脱硫工程（超深度脱硫工程）における水素化脱硫反応が十分に進行せず、また該第二工程で使用する触媒の水素化活性能及び触媒寿命が不十分なものとなる。

硫黄化合物の含有量の下限值は、特に制限しないが、現在一般に供給される直留軽油又は該軽油と他の炭化水素油とのブレンド油の上記条件の第一工程で容易かつ確実に達成できる程度の量であればよく、具体的には約 0. 0 4 5 質量%を挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

上記の第一工程（深度脱硫工程）後に、本発明では、該工程で生成する硫化水素ガス、アンモニアガス等を除去するために、脱ガス工程を設けることが好ましい。

この脱ガス工程は、ガスセパレーター、ガスストリッパー等の、一般に使用されている油－ガス分離装置を使用して行うことができる。

【 0 0 2 0 】

上記の第一工程又は上記の脱ガス工程後に行う第二脱硫工程（超深度脱硫工程）は、本発明者等による先提案（特開平 1 0 - 2 3 5 1 9 8 号公報、同 1 1 - 1 8 9 7 7 6 号）の触媒を使用し、これら先提案の条件に従って行う。

すなわち、水素分圧 3 ～ 8 M P a、温度 1 5 0 ～ 3 7 0 ℃、液空間速度 0. 3 ～ 5 h r <sup>-1</sup> の条件で、アルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0. 1 ～ 1 0 質量%の白金、0. 1 ～ 2 0 質量%のパラジウム、及び 0. 0 5 ～ 1. 2 質量%のハロゲンを含む触媒を使用して行う。

## 【0021】

水素分圧が3MPa未満であると、水素化脱硫反応が十分に行われず、硫黄分50ppm以下が達成できないばかりか、セタン価の向上が見られず、色相も悪化し、8MPaを超えると、設備の耐圧を高くする必要が生じる。

反応温度が200℃未満であると、触媒の水素化活性が低下して、硫黄分50ppm以下が達成できず、370℃を超えると、水素化活性が飽和するばかりか、生成油の色相が悪化する。

液空間速度が $5.0\text{ hr}^{-1}$ を超えると、触媒と原料油の接触時間が短くなりすぎ、脱硫反応が十分に行われず、 $0.3\text{ hr}^{-1}$ 未満では、必要以上に接触時間が長くなりすぎ、処理効率が低下する。

なお、水素／オイル比は、特に限定しないが、100L/L未満であると、十分な脱硫反応が行われず、1000L/Lを超えると、過剰の水素を消費することになるため、100～1000L/Lとすることが好ましい。

## 【0022】

また、この工程に使用する上記の触媒は、本発明者等による先願（特願平9-9-215581号）に記載の通りであり、担体は、アルミナを主成分とする無機酸化物からなる。

このアルミナとしては、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ等の種々のアルミナを使用することができるが、多孔質で高比表面積であるアルミナが好ましく、中でも $\gamma$ -アルミナが適している。

なお、アルミナは、不可避不純物を含んでいるが、この不可避不純物は、上記の無機酸化物とは区別される。

## 【0023】

上記のアルミナは、結晶性のアルミナ（実質的に $\gamma$ -アルミナ）を含むものであり、この結晶性アルミナの結晶子径は20～40Åであることが重要である。

結晶子径が20Å未満であると、担体（アルミナ複合酸化物）が非晶質に近い状態となり、細孔直径の小さい触媒となって、硫黄化合物、特に4,6-DMD BT等の難脱硫性硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫性能が

低下する。

一方、40 Åより大きいと、担体（アルミナ複合酸化物）が結晶質に近い状態となり、細孔直径の大きい触媒となって、触媒の表面積が減少し、活性金属の分散状態が悪くなり、脱硫活性が低下する。

すなわち、結晶性アルミナの結晶子径を20～40 Åに精密に制御することにより、脱硫活性を最大限に引き出せる触媒細孔分布を形成することができる。

なお、結晶格子径は、X線回折法により測定した結果に基づき、 $2\theta = 67^\circ$ のピークの半価幅から、数1のScherrerの式により算出される。標準物質は、Siパウダーが使用される。

【0024】

【数1】

$$D_{nkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

$$\beta = B - b$$

$D_{nkl}$  : 結晶子径 (Å)

$\lambda$  : 測定X線波長 (Å) ( $CuK\alpha 1 = 1.54060 \text{ Å}$ )

$\beta$  : 結晶子の大きさと格子径による回折線の広がり ( $2\theta$ ) (ラジアン)

$B$  : 光学系と試料による回折線の広がり ( $2\theta$ ) (ラジアン)

$b$  : 光学系によるプロファイルの広がり ( $2\theta$ ) (ラジアン)

$\theta$  : 回折線のブラッグ角 (ラジアン)

$K$  : 定数 (0.9)

【0025】

また、担体主成分であるアルミナが上記範囲内の結晶子径を有する結晶性アルミナを含む場合、上記のような効果以外に、触媒を再生するに際して、該再生工程で結晶構造が破壊されることがなく、かつ新規な触媒と同等の性能を有するまでに再生することができる効果をも発現する。

従って、本発明では、上記の結晶子径を有する結晶性アルミナを含むアルミナを使用することによって、脱硫活性を最大限に引き出せる触媒細孔分布を形成することができると共に、この最大限の脱硫活性を有する触媒を繰り返し再生することができる効果を奏することとなる。

## 【 0 0 2 6 】

アルミナ以外の無機酸化物（以下、担体副成分と言う）は、第 1 の群として、例えば、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ハフニア、セリア、イットリア、ニオブア、クロミア、トリア等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上を組合せて使用する。

## 【 0 0 2 7 】

第 2 の担体副成分の群は、ゼオライト、モレキュラシーブ等の結晶性無機酸化物、あるいはモンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、サポナイト等の粘土鉱物等であり、これらは単独で又は 2 種以上を組合せて使用する。

## 【 0 0 2 8 】

第 3 の担体副成分の群は、ジルコニア、チタニア等の特定の金属酸化物を硫酸イオンで賦活した無機酸化物、例えば、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$  等であり、これらは単独で又は 2 種以上を組合せて使用する。

## 【 0 0 2 9 】

また、上記第 1 ～第 3 の担体副成分の群から、2 種以上を任意に選択して使用する（例えば、第 1 の群のシリカと第 3 の群の  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  とを併用する）こともできる。

担体副成分のうちで最も好ましいのは、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアであり、これらを単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用使用する。

担体副成分の担体中の含有率は、担体基準、酸化物換算で、1 ～ 6 0 質量%、好ましくは 1 ～ 2 0 質量%である。

## 【 0 0 3 0 】

以上のアルミナと担体副成分とで構成される担体の比表面積、細孔容積及び平均細孔径は、特に制限されないが、耐硫黄性に優れ、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性が高い触媒にするためには、比表面積は  $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は  $0.4 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径は  $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 、好ましくは  $50 \sim 150 \text{ \AA}$  が適している。

この担体は、アンモニア-TPD法で測定される酸量が  $0.6 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$  であることが好ましい

## 【0031】

以上の担体に担持させる活性成分は、白金の化合物及びパラジウムの化合物であり、具体的には、塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、有機酸塩等が挙げられ、好ましくは塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩である。

## 【0032】

これらの活性成分のうち、白金の含有量は、触媒基準、元素換算で、0.1～10質量%、好ましくは0.2～5質量%、より好ましくは0.2～3質量%である。

白金が、0.1質量%未満では、白金に帰属する活性点が十分に得られず、10質量%を超えると、白金化合物の凝集等によって活性金属の分散性が悪くなるばかりでなく、効率的に分散させる活性金属含有量の限度を超えてしまうため、コスト的にも好ましくない。

## 【0033】

パラジウムの含有量は、触媒基準、元素換算で、0.1～20質量%、好ましくは0.2～15質量%、より好ましくは0.2～10質量%である。

パラジウムが、0.1質量%未満では、パラジウムに起因する効果を発現させるには不十分であり、20質量%を超えると、白金のみならず、担体上に存在する反応活性点をも被覆してしまい、触媒活性の向上がみられなくなる。

## 【0034】

貴金属系水素化触媒の活性低下の主な原因は、硫黄による触媒の被毒である。

この硫黄被毒による活性低下を抑制する手段として、本発明における白金とパラジウムとの複合化が、触媒上への硫黄の吸着を押さえることができるため、効果的である。

但し、白金とパラジウムを単に複合化するだけでは、十分な耐硫黄性は得られない。

この耐硫黄性の向上と、触媒活性のより一層の向上を達成するためには、白金とパラジウムの比を特定の範囲に保つ必要がある。

白金とパラジウムの比と、触媒の活性及び耐硫黄性との関係は、白金とパラジウムの質量比が、 $[\text{パラジウム}] / [\text{パラジウム} + \text{白金}]$ の値で、0.5～0.

8の範囲にある場合に、十分な耐硫黄性と十分な触媒活性とを得ることができる。

#### 【0035】

また、これらの活性成分と共に担体に担持させるハロゲンの含有量は、触媒基準、元素換算で、0.05～1.2質量%である。

このハロゲンは、上記の活性成分の化合物として塩化金属酸塩や塩化物等のハロゲン化物を使用する場合、あるいは後述する触媒調製の際に溶媒成分等として塩酸等のハロゲン化物を使用する場合には、これらの化合物に由来するものであってもよいし、ハロゲン化物以外の化合物を使用する場合や、ハロゲン化物に由来するハロゲンのみでは不足する場合には、この化合物と共に他のハロゲン源、例えば、塩素、塩酸、過塩素酸、フッ酸、二酸化塩素、安定化二酸化塩素液、フッ素、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、臭素、臭化アンモニウム、ヨウ素、ヨウ化水素酸等を使用すればよい。

#### 【0036】

硫黄は、一般に電子を受け取る傾向にあり、電子不足の部分には吸着し難いと推測されている。この考えに基づくと、担体に酸性質を付与すれば、電子が活性金属から担体に移行し、硫黄の吸着が減少すると言う結果が想定される。これにより、触媒の大幅な耐硫黄性の向上が期待できる。

但し、Y型ゼオライト、モルデナイト、鉄シリケートのような強酸点を有する物質を触媒担体として使用すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率が低下する。

従って、担体の酸性質は、複合酸化物の組合せ及びハロゲンの添加により、十分に制御することが重要となる。

#### 【0037】

ハロゲンは、触媒の酸性質を向上させる作用をなし、触媒が好適な酸性質の値を示す場合には、活性成分の分散性を向上させ、かつ担体上の酸点の量が最適値を示して、硫黄化合物の吸着を促進し、硫黄化合物の脱硫活性を向上させる。

また、触媒表面上へのハロゲンイオンの添加は、プラスにチャージされた白金-パラジウム構造を安定化させる作用をもなす。従って、ハロゲンイオンの添加

により、白金-パラジウムは、電子不足の状態となって硫黄の吸着を押さえ、触媒に高い耐硫黄性を付与する。

但し、ハロゲンイオンが過剰に存在すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率を低下させる。

#### 【0038】

以上の成分からなる第二工程で使用する触媒において、アンモニア-TPD法で測定した酸量が、 $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。

ここで、アンモニア-TPD (Temperature Programmed Desorption) 法とは、試料（すなわち、担体や触媒）の所定量を吸着管に充填し、前処理として不活性ガス流中で所定温度まで所定時間で昇温し、同気流中で同温度で所定時間保持し、室温まで所定時間で降温し、室温、常圧にて所定時間のアンモニア吸着を行った後、上記の不活性ガスを流した状態で、所定の減圧下で所定温度で所定時間の脱気処理を行い、この試料について、所定の昇温速度で、上記の不活性ガス流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、このスペクトルから得られるアンモニア量により酸量を特定する方法を言う。

#### 【0039】

酸量が、 $0.4 \text{ mmol/g}$ 未満であると、白金族金属の高い分散性が確保できず、また白金族金属の電子密度を減少させることが困難になるため、脱硫活性の向上効果及び耐硫黄性の向上効果を十分に得ることができず、 $3 \text{ mmol/g}$ より多いと、原料油留分の過分解等の好ましくない副反応を引き起こす。

なお、酸量が $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ の範囲内にあり、かつ各成分の含有率が上記した所定の範囲内にある場合に、本発明の目的（軽油の超深度脱硫）をより効果的に達成することができる。

#### 【0040】

また、上記の触媒は、水素還元処理（通常の貴金属触媒において、その使用に先立って行う一般的な水素還元処理のこと）後、活性金属（白金、パラジウム）の分散度は、COパルス法で測定して、 $40 \sim 100\%$ であることが好ましい。

活性金属の分散度が $40\%$ 未満（すなわち、活性金属の分散度の悪い触媒）では、十分な脱硫活性を得ることができない。なお、この分散度は、高ければ高い



程好ましく、活性金属の分散度の理論上の上限は、100%である。

COパルス法による活性金属の分散度の測定は、水素還元処理後の触媒にCOをパルス法で吸着させ、その量を熱伝導度検出器で測定することにより行う。具体的には、定常後のCOパルスの複数回の平均値と、測定時の各回のパルス面積の差をCO吸着量とし、COの活性金属へのストイキオメトリーを仮定（CO/活性金属=1）して、金属分散度（露出金属量/仕込み金属量）とする。

#### 【0041】

更に、上記の触媒では、EXAFS測定で、Pt-Pt配位数がPd-Pd配位数よりも大きいものが好ましい。

Pt-Pt配位数が大きい場合、Ptコア-Pdシェル構造をとり、活性点であるPdが水素化脱硫反応に有効に作用する。

#### 【0042】

上記の触媒は、例えば、酸、水、アルコール類等の溶媒に上記活性成分の化合物、場合によってハロゲン源を溶解させて調製した溶液に、上記担体を含浸させる含浸処理を1回以上行い、担体に活性成分及びハロゲンを担持させる含浸法により調製することができる。

このときの溶媒は、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の酸性溶媒を使用することができる。

含浸処理後に、乾燥、焼成が行われるが、含浸処理の回数が複数になる場合には、含浸処理毎に、乾燥、焼成を行ってもよい。

#### 【0043】

なお、白金化合物とパラジウム化合物、あるいはハロゲン源を含浸させる順序は、特に制限はなく、白金化合物、パラジウム化合物、ハロゲン源を順番は問わないが順々に含浸させてもよいし、同時に含浸させてもよい。

酸性質や細孔の性状等の製品触媒の特性の面、あるいは操作性の面からは、同時に含浸させることが好ましい。

#### 【0044】

他の調製方法としては、担体として成形する前の担体材料に、活性成分の一部あるいは全部、場合によってハロゲン源の一部あるいは全部を混合し、一体的に

成形する混練法、あるいは共沈法等が挙げられる。

【0045】

このような調製方法によって調製される第二工程用の触媒は、触媒としての機能が発現する限り、その比表面積、細孔容積、平均細孔径及び細孔径分布は、特に制限されないが、前述した担体と同様に、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性を高めるためには、比表面積は $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.4 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径は $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 、好ましくは $50 \sim 150 \text{ \AA}$ 、細孔径分布（すなわち、平均細孔径 $\pm 15 \text{ \AA}$ の細孔径を有する細孔の割合）は70%以上、好ましくは80%以上である。

【0046】

上記第二工程で使用する触媒は、再生したものであってもよい。

この再生は、空気分圧 $0.05 \sim 5 \text{ MPa}$ 、温度 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ での析出コーク除去反応により行われる。

すなわち、上記の空気分圧、温度で使用済み触媒を処理することにより、該触媒上に析出しているコークが燃焼除去され、該触媒を、新規触媒と同等の性能を有するまでに再生することができる。

【0047】

また、上記の析出コーク除去反応を行った後の再生触媒は、更に、塩素化合物の存在下、温度 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で処理し、活性金属の高分散化処理に付したものが好ましい。

この塩素化合物としては、無機塩化物として塩酸、有機塩化物としてエチレンジクロライド、メチルクロライド、メチレンクロライド、トリクトトエチレン等が使用でき、好ましくはエチレンジクロライドである。

これらの塩素化合物を灯軽油等に混合し、上記の析出コーク除去反応を行った後の再生触媒層に導入し、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で処理することにより、析出コーク除去した再生触媒中の活性金属を、新規な触媒と同等の高分散状態とすることができる。

【0048】

更に、上記の析出コーク除去反応と活性金属の高分散化とは同時に行うこともできる。

すなわち、空気分圧 0.05~5 MPa、温度 200~800℃、上記塩素化合物の存在下で、使用済み触媒を処理すれば、使用済み触媒上に析出しているコークが燃焼除去されると同時に、該触媒中の活性金属を高い分散状態とすることができる。

#### 【0049】

上述した各工程からなる本発明の軽油の高品質化処理法は、原料油を特定の条件で深度脱硫し、続いて必要に応じて脱ガス（硫化水素やアンモニウム等の除去）を行った後、特定の条件で更に超深度脱硫することにより、高いセタン価と良好なカラーを有し、しかも残留硫黄分が 50 ppm と極めて低い軽油留分として高品質化する方法である。

この一連の工程は、例えば、高圧流通式反応器に移動床又は流動床式触媒層を形成した通常の反応装置と、通常のガス分離装置とを使用し、しかも比較的マイルドな反応条件で行われる。

また、第二工程用の触媒は、再生することができる。

従って、本発明の方法によれば、直留軽油や、この直留留分と他の炭化水素油とのブレンド油を、厳しい規制値に十分適応し得る高品質の軽油留分に低コストで転化することができる。

#### 【0050】

##### 【実施例】

##### 〔触媒の調製例〕

・第一工程用の触媒：

##### 例 1

細孔容積 0.70 ml/g、比表面積  $359 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 70 Å のシリカ-アルミナ担体（シリカ/アルミナ質量比 = 1/99）50.00 g に、炭酸コバルト 5.51 g、モリブドリン酸 19.02 g、オルトリン酸 1.95 g をイオン交換水 38.5 g に溶解した水溶液を含浸し、約 25℃ で約 2 時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて 500℃ で 4 時間焼成して触媒 a を得た。

## 【0051】

触媒aは、 $\text{CoO}$  (5質量%) -  $\text{MoO}_3$  (20質量%) -  $\text{P}_2\text{O}_5$  (3質量%) /  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (72質量%) であり、比表面積  $253 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.5 \text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $85 \text{ \AA}$ 、細孔分布 81%、最密充填かさ密度 (CBD: Compacted Bulk Density)  $0.83 \text{ g/ml}$  であった。

## 【0052】

## 例2

細孔容積  $0.70 \text{ ml/g}$ 、比表面積  $359 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径  $70 \text{ \AA}$  のシリカ-アルミナ担体 (シリカ/アルミナ質量比 = 1/99)  $50.00 \text{ g}$  に、パラモリブデン酸アンモニウム  $16.3542 \text{ g}$  をイオン交換水  $38.5 \text{ g}$  に溶解した水溶液を含浸し、約  $25^\circ\text{C}$  で約2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて  $500^\circ\text{C}$  で4時間焼成した。

次いで、硝酸ニッケル  $5.6084 \text{ g}$  をイオン交換水  $38.5 \text{ g}$  に溶解した水溶液を含浸し、約  $25^\circ\text{C}$  で約2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて  $500^\circ\text{C}$  で4時間焼成して触媒bを得た。

## 【0053】

触媒bは、 $\text{NiO}$  (5質量%) -  $\text{MoO}_3$  (20質量%) -  $\text{P}_2\text{O}_5$  (3質量%) /  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (72質量%) であり、比表面積  $248 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.52 \text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $87 \text{ \AA}$ 、細孔分布 78%、CBD  $0.82 \text{ g/ml}$  であった。

## 【0054】

・第二工程用の触媒:

## 例3

細孔容積  $0.71 \text{ ml/g}$ 、比表面積  $363 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量  $0.66 \text{ mmol/g}$ )  $37.60 \text{ g}$  に、10%塩酸水溶液  $31.26 \text{ g}$  に塩化白金酸6水和物  $0.50 \text{ g}$  と塩化パラジウム  $0.63 \text{ g}$  を溶解させた溶液を含浸し、約  $25^\circ\text{C}$  で2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて、先ず  $120^\circ\text{C}$  で約1

時間乾燥し、次いで500℃で4時間焼成して、触媒Aを得た。

【0055】

触媒Aは、Pt (0.51質量%) - Pd (0.97質量%) - Cl (0.57質量%) /  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (97.95質量%) であり、比表面積  $282\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.73\text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $67\text{ \AA}$ 、細孔分布 74%、酸量  $0.47\text{ mmol/g}$ 、 $\gamma$ -アルミナ結晶子径  $33\text{ \AA}$ 、金属分散度 60%、Pt-Pt 配位数 4.2、Pd-Pd 配位数 1.4 であった。

【0056】

例4

細孔容積  $0.74\text{ ml/g}$ 、比表面積  $374\text{ m}^2/\text{g}$  のボリアーアルミナ (ボリア/アルミナ質量比 = 10/90、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量  $0.66\text{ mmol/g}$ ) 37.60 g に、10% 塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 B を得た。

【0057】

触媒 B は、Pt (0.50質量%) - Pd (0.99質量%) - Cl (0.48質量%) /  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (98.03質量%) であり、比表面積  $325\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.48\text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $70\text{ \AA}$ 、細孔分布 75%、酸量  $0.52\text{ mmol/g}$ 、 $\gamma$ -アルミナ結晶子径  $29\text{ \AA}$ 、金属分散度 53% であった。

【0058】

例5 (比較触媒)

細孔容積  $0.73\text{ ml/g}$ 、比表面積  $380\text{ m}^2/\text{g}$  のアルミナ (直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量  $0.66\text{ mmol/g}$ ) 37.60 g に、10% 塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 C を得た。

【0059】

触媒 C は、Pt (0.50質量%) - Pd (1.00質量%) - Cl (0.4

3質量%) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (98.07質量%) であり、比表面積  $320\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.65\text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $70\text{ \AA}$ 、細孔分布 75%、酸量  $0.41\text{ mmol/g}$ 、 $\gamma$ -アルミナ結晶子径  $41\text{ \AA}$ 、金属分散度 50% であった。

## 【0060】

## 例 6 (比較触媒)

細孔容積  $0.71\text{ ml/g}$ 、比表面積  $363\text{ m}^2/\text{g}$  のシリカーアルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量  $0.66\text{ mmol/g}$ ) 37.60 g に、イオン交換水 31.26 g にテトラアンミン白金 (II) 塩化物水和物 0.34 g とテトラアンミンパラジウム (II) 塩化物水和物 0.95 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 D を得た。

## 【0061】

触媒 D は、Pt (0.49質量%) - Pd (1.01質量%) - Cl (0.41質量%) /  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (98.09質量%) であり、比表面積  $290\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.66\text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $66\text{ \AA}$ 、細孔分布 73%、酸量  $0.46\text{ mmol/g}$ 、 $\gamma$ -アルミナ結晶子径  $33\text{ \AA}$ 、金属分散度 15% であった。

## 【0062】

## 例 7

細孔容積  $0.54\text{ ml/g}$ 、比表面積  $582\text{ m}^2/\text{g}$  の H 型の USY ゼオライト (ゼオライトのシリカ/アルミナ mol 比 = 36、ユニットセルサイズ =  $24.18\text{ \AA}$ 、酸量  $0.08\text{ mmol/g}$ ) 37.29 g に、10% 塩酸水溶液 22.10 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.31 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 E を得た。

## 【0063】

触媒 E は、Pt (0.51質量%) - Pd (0.50質量%) - Cl (0.34質量%) / ゼオライト (98.65質量%) であり、比表面積  $484\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.49\text{ ml/g}$ 、酸量  $0.06\text{ mmol/g}$  であった。

## 【 0 0 6 4 】

## 〔軽油の水素化処理例〕

## 実施例 1 及び比較例 1, 2

上記の例 1 で調製した第一工程用触媒 a と、例 3 で調製した第二工程用触媒 A、例 5, 6 で調製した比較の第二工程用触媒 C, D を用い、原料油の高品質化処理を行った。

原料油としては、直留軽油であって、表 1 に示す性状のものを用いた。

第一工程は、固定床流通式高圧反応装置を用い、表 2 の条件で行った。

脱ガス工程は、ガストリッパーを用いて行った。

第二工程は、固定床流通式高圧反応装置を用い、表 3 の条件で行った。

なお、第一工程用触媒 a 及び第二工程用触媒 A, C, D は、それぞれ公知の方法により表 4 に示す条件で予備硫化、水素化還元処理を行った。

## 【 0 0 6 5 】

## 【表 1】

## 原料油の性状：

油種	； 中東系直留軽油
比重 (15 / 4℃)	； 0. 8 5 6 7
蒸留性状	； 初留点が 2 0 3. 0℃、5 0 % 点が 3 1 5. 5℃、 9 0 % 点が 3 7 1. 0℃、終点が 3 8 9. 0℃
硫黄成分	； 1. 3 6 4 質量%
芳香族成分	； 3 3. 5 容量%
窒素成分	； 1 5 0 p p m
動粘度 (@ 3 0℃)	； 6. 6 0 8 c S t
流動点	； 5. 0℃
くもり点	； 6. 0℃
セタン指数	； 5 7. 1
セイボルトカラー	； - 1 0
A S T M 色	； 0. 5
アニリン点	； 7 4. 3

【0066】

【表2】

第一工程

反応温度 ; 340℃

圧力（水素分圧） ; 4.9 MPa

液空間速度 ; 1.5 hr<sup>-1</sup>

水素／オイル比 ; 560 L／L

【0067】

【表3】

第二工程

水素分圧 ; 4.9 MPa

雰囲気 ; 水素ガス流通下

温度 ; 150℃にて1.5 hr 維持、次いで300℃にて2 hr 維持  
のステップ昇温

【0068】

【表4】

第一工程用触媒の前処理条件 :

圧力 ; 常圧

雰囲気 ; 硫化水素（5%）／水素ガス流通下

温度 ; 150℃にて0.5 hr 維持、次いで350℃にて1 hr 維持  
のステップ昇温

第二工程用触媒の前処理条件 :

水素分圧 ; 4.9 MPa

雰囲気 ; 水素ガス流通下

温度 ; 150℃にて1.5 hr 維持、次いで300℃にて2 hr 維持  
のステップ昇温

【0069】

反応結果については、以下の方法で解析した。

上記条件で反応を開始し、8日間経過した時点で、第一工程で得られた処理油



(以下、処理油と略す)と第二工程で得られた生成油(以下、生成油と略す)を採取し、その性状を分析し、脱硫率、脱硫反応速度定数、脱芳香族率、脱芳香族反応速度定数等を以下のようにして求めた。

なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。

これらの結果は、表 5 の通りであった。

#### 【0070】

##### 〔1〕脱硫率(HDS)(%) :

原料中の硫黄分を脱硫反応によって硫化水素に転換することにより、原料油から消失した硫黄分の割合を脱硫率と定義し、原料油及び生成油の硫黄分析値から以下の式により算出した。

##### 〔2〕脱硫反応速度定数(Ks) :

生成油の硫黄分(Sp)の減少量に対して、1次の反応次数を得る反応速度式の定数を脱硫反応速度定数(Ks)とする。

#### 【0071】

##### 【数2】

$$\text{脱硫率}(\%) = [(100 - S_p) / S_f] \times 100$$

$$\text{脱硫反応速度定数} = \ln(S_f / S_p) \times (LHSV)$$

式中、Sf : 原料油中の硫黄分(質量%)

Sp : 反応生成油中の硫黄分(質量%)

LHSV : 液空間速度(h<sup>-1</sup>)

#### 【0072】

##### 【表5】

処理油及び生成油の性状

		実施例		比較例	
		1	1	2	
	第一工程	第二工程			

触媒	a	A	C	D
	処理油	生成油		
硫黄分 (質量 p p m)	3 9 5	4 2	2 9 6	3 3 0
脱硫率 (%)		8 9 . 4	2 5 . 1	1 6 . 5
脱硫速度定数		3 . 4	0 . 4 3	0 . 2 7
芳香族分 (容量%)	2 5 . 7	6 . 7	2 1 . 5	2 3 . 4
脱芳香族率 (%)		7 3 . 9	1 7	8 . 9
脱芳香族速度定数		2 . 0 2	0 . 2 8	0 . 1 4
セイボルトカラー	+ 2 . 0	+ 3 0	+ 1 7	+ 1 2

	比較例
	3
	第一工程   第二工程
触媒	a   E
	処理油   生成油

硫黄分（質量 p p m）	3 9 5	2 9 8
脱硫率（%）		2 4 . 6
脱硫速度定数		0 . 4 2
芳香族分（容量%）	2 5 . 7	2 2 . 2
脱芳香族率（%）		1 3 . 6
脱芳香族速度定数		0 . 2 2
セイボルトカラー	+ 2 . 0	+ 1 1

【 0 0 7 3 】

## 実施例 2

上記の例 2 で調製した第一工程用触媒 b を用い、第一工程の反応温度を 3 5 0 ℃とし、例 4 で調製した第二工程用触媒 B を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 6 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 6】

## 処理油及び生成油の性状

	第一工程	第二工程
触媒	b	B
	処理油	生成油

硫黄分（質量 p p m）	2 2 1	1 1
脱硫率（%）		9 5
脱硫速度定数		4 . 5 0
芳香族分（容量%）	2 4 . 2	3 . 8
脱芳香族率（%）		8 4 . 3
脱芳香族速度定数		2 . 7 8
セイボルトカラー	+ 5 . 0	+ 3 0

【 0 0 7 5 】

### 比較例 3

第一工程及び脱ガス工程を行わず、第二工程用触媒 B を用いる以外は、実施例 1 と同様にして直接第二工程（超深度脱硫）処理を行った。

反応開始後 1 0 時間目にサンプリングを行い、硫黄分の濃度を測定したところ、硫黄分は 1 . 1 2 質量%であり、脱硫反応が余り進行していないことが分かる。

【 0 0 7 6 】

### 比較例 4

表 2 に示す脱硫工程の条件中、液空間速度を  $5 . 2 \text{ h r}^{-1}$  にする以外は、実施例 1 と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 7 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 7】

## 処理油及び生成油の性状

	第一工程	第二工程
触媒	a	A
	処理油	生成油
硫黄分 (質量 p p m)	3 0 6 3	2 1 8 0
脱硫率 (%)		2 8 . 8
脱硫速度定数		0 . 5
芳香族分 (容量%)	2 6 . 2	2 1 . 8
脱芳香族率 (%)		1 6 . 8
脱芳香族速度定数		0 . 2 8
セイボルトカラー	+ 2 . 0	+ 2 7

【 0 0 7 8 】

表 5 ～ 7 及び比較例 3 から明らかなように、実施例、比較例共に第二工程を同一条件下で行っているが、比較例 1 ～ 3 に比して実施例 1 ～ 2 は、生成油中の芳香族化合物及び硫黄化合物の含有率が著しく少ない。

これは、先提案の触媒を使用して行う本発明における第二工程が、従来の水素化処理工程とほぼ同じ水素分圧及び反応温度の下で、軽油の超深度脱硫反応に対して有効であること示している。

【 0 0 7 9 】

## 参考例 1

先ず、表 8 に示す性状の原料油（直留軽油 7 0 容量％と FCC 分解軽油 3 0 容量％の混合油を脱硫処理したもの）を用いて、触媒 A の加速劣化試験（水素分圧 4 . 9 M P a 、液空間速度  $1 . 5 \text{ h r}^{-1}$ 、水素／油比 5 6 0 L / L で、3 0 0 日間、生成油芳香族分 2 0 容量％一定運転）を行った。

【 0 0 8 0 】

【表 8】

原料油の性状：

芳香族分（容量％） ; 3 4 . 0

セイボルトカラー ; - 5 . 6

セタン指数 ; 5 2 . 8

硫黄分（質量 p p m） ; 4 2 0

【 0 0 8 1 】

次に、上記の試験で劣化した触媒を、実施例 1 と同様にして、原料油の水素化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 9 に示す。

表 9 から明らかなように、上記の試験後の触媒は、新触媒に比して、大幅に低下していることが分かる。

【 0 0 8 2 】

【表 9】

処理油及び生成油の性状

	第一工程	第二工程
触媒	a	劣化試験後触媒 A
	処理油	生成油
硫黄分（質量 p p m）	3 9 5	2 5 0

脱硫黄率 (%)		36.7
脱硫速度定数		0.68
芳香族分 (容量%)	25.7	19.8
脱芳香族率 (%)		24.2
脱芳香族速度定数		0.41
セイボルトカラー	+2.0	+12

【0083】

## 再生例1

上記の劣化試験後の触媒Aを以下の方法で再生した。

上記の触媒Aをマッフル炉にて、0.1MPaの空気分圧、500℃で、4時間再生処理を行い、触媒Xを得た。

触媒Xは、Pt (0.49質量%) - Pd (0.95質量%) - Cl (0.22質量%) /  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (98.34質量%) であり、比表面積  $243\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.71\text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $72\text{ \AA}$ 、細孔分布 73%、酸量  $0.42\text{ mmol/g}$ 、 $\gamma$ -アルミナ結晶子径  $37\text{ \AA}$ 、金属分散度 49% であった。

【0084】

## 再生例2

上記の触媒Xを流通式反応装置に充填し、水素ガス流量  $50\text{ L/hr}$ 、5%塩酸水溶液を常圧で導入し、500℃で4時間再生温度処理を行い、触媒Yを得た。

触媒Yは、Pt (0.47質量%) - Pd (0.93質量%) - Cl (0.7

2質量%) /  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (97.88質量%) であり、比表面積  $241 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.73 \text{ ml/g}$ 、平均細孔直径  $71 \text{ \AA}$ 、細孔分布 73%、酸量  $0.49 \text{ mmol/g}$ 、 $\gamma$ -アルミナ結晶子径  $35 \text{ \AA}$ 、金属分散度 63% であった。

【0085】

### 実施例 3

上記の再生触媒 X、Y を、実施例 1 と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 10 に示す。

表 10 から、触媒 X、Y は、活性が回復していることが分かる。

【0086】

【表 10】

処理油及び生成油の性状

	実施例		
	3		
	第一工程	第二工程	
触媒	a	X	Y
	処理油	生成油	
硫黄分 (質量 ppm)	395	49	43
脱硫率 (%)		87.6	89.1
脱硫速度定数		3.1	3.3



芳香族分（容量％）	2 5 . 7	1 1 . 8	6 . 9
脱芳香族率（％）		5 6 . 2	7 5 . 2
脱芳香族速度定数		1 . 2 4	2 . 0 9
セイボルトカラー	+ 2 . 0	+ 2 7	+ 3 0

【 0 0 8 7 】

【発明の効果】

以上、詳述したように、第一工程と第二工程からなる本発明の方法によれば、硫黄分 5 0 p p m 以下で、かつ芳香族分も少ない高品質の軽油を効率よく製造することができる。

しかも、本発明は、第二工程での使用触媒を繰り返し再生することができるため、ランニングコストを従来の深度脱硫技術に比して、大幅に減少することもできる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、軽油の水素化処理方法に関し、詳しくは直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を原料油として、硫黄分が50ppm以下の軽油を得る方法に関する。

【解決手段】 沸点範囲160～400℃の直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を、

水素分圧3～7MPa、温度200～400℃、液空間速度0.5～5.0hr<sup>-1</sup>、水素／オイル比100～1000L／Lで、無機酸化物担体に、触媒基準、酸化物換算で、10～25質量%の周期律表6a族から選ばれる少なくとも1種の金属又は0.1～5質量%の周期律表8族から選ばれる少なくとも1種の金属と、1～10質量%のCo及びNiの少なくとも一方を含有させた触媒を使用した第一工程に付して、油中の硫黄化合物を0.2質量%以下とした後、水素分圧3～8MPa、温度150～370℃、液空間速度0.3～5.0hr<sup>-1</sup>で、アルミナ主成分無機酸化物担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10質量%のPt、0.1～20質量%のPd、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含有させた触媒を使用した第二工程に付す。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000130189]

1. 変更年月日	1998年12月 8日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦四丁目9番25号
氏 名	株式会社コスモ総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000105567]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝浦1丁目1番1号
氏 名	コスモ石油株式会社